

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月2日

C 08 F 232/08  
4/68

1 0 1

8319-4J  
7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 環状オレフィンランダム共重合体の製法

⑮ 特 願 昭60-113074

⑯ 出 願 昭60(1985)5月28日

⑰ 発 明 者 南 修 治 大竹市御園1丁目2番5号  
⑱ 発 明 者 山 口 英 明 岩国市三笠町1丁目3番16号  
⑲ 発 明 者 梶 浦 博 一 大竹市御園1丁目2番7号  
⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会社  
㉑ 代 理 人 弁理士 山 口 和

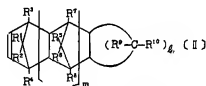
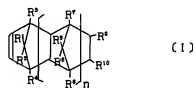
明 細 書

1. 発明の名称

環状オレフィンランダム共重合体の製法。

2. 特許請求の範囲

- (1) 可溶性バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から形成される触媒の存在下に、炭化水素媒体からなる液相中でエナレンと下記一般式〔I〕及び一般式〔II〕で表わされる不飽和単量体からなる群から選ばれた少なくとも1種の環状オレフィンを共重合させる方法において、重合反応系の液相中におけるバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A/B/V)を2以上に保ち、連続的に共重合を行うことを特徴とする環状オレフィンランダム共重合体の製法。



(式中、n及びmはいずれも正の整数であり、 $\ell$ は3以上の整数であり、 $R^1$ ないし $R^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を示す)。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、環状オレフィンランダム共重合体の製造方法に関する。さらに詳細には、透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性および種々の機械的特性に優

れ、かつ分子量分布及び組成分布が狭い環状オレフィンランダム共重合体の製造方法を提供するものである。

〔従来の技術〕

透明性に優れた合成樹脂としては、ポリカーボネートやポリメタクリル酸メチルあるいはポリエチレンテフタレートなどが知られている。たとえばポリカーボネートは透明性と共に耐熱性、耐熱老化性、耐衝撃性にも優れた樹脂である。しかし強アルカリに対しては容易に侵されて耐薬品性に劣るという問題がある。ポリメタクリル酸メチルは酢酸エチルやアセトン、トルエンなどに侵され易く、エーテル中で膨潤を起こし、さらに耐熱性も低いという問題がある。またポリエチレンテフタレートは耐熱性及び機械的性質に優れたものの強度やアルカリに弱く、加水分解を受け易いという問題がある。

一方、汎用樹脂として広く利用されているポリオレフィン系は、耐薬品性、耐溶剤性に優れ、また機械的性質に優れたものが多いが、耐熱性の乏し

いものが多く、結晶性樹脂であるが由に透明性に劣る。一般にポリオレフィンの透明性改善には造核剤を添加して結晶構造を微細化するか、もしくは急冷を行って結晶の成長を止める方法が用いられるが、その効果は十分とは言えない。むしろ造核剤のような第三成分を添加することはポリオレフィンが本来有している優れた諸性質を損う虞もあり、また急冷法は装置が大掛かりになるほか、結晶化度の低下に伴って耐熱性及び剛性なども低下する虞がある。

エチレンと嵩高なモノマーとの共重合体については、たとえば米国特許公報第2,883,372号にエチレンと2,3-ジヒドロジシクロペンタジエンとの共重合体が開示してある。しかしこの共重合体は剛性、透明性のバランスは優れているもののガラス転位温度が100℃近辺であつて耐熱性に劣る。また、エチレンと5-エチリデン-2-ノルボルネンの共重合体も同様の欠点がある。

また、特公昭46-14910号公報には、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8a,ノクタヒ

ドロナフタレンの単独重合体が提案されているが、該重合体は耐熱性及び耐熱老化性に劣る。さらに、特開昭58-127728号公報には、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-ノクタヒドロナフタレンの単独重合体または該環状オレフィンとノルボルネンタイプのモノマーとの共重合体が提案されているが、該重合体はいずれも開環重合体であることが前記公報の記載から明らかである。このような開環重合体は重合体主鎖中に不飽和結合を有しているので、耐熱性、耐熱老化性に劣るという欠点を有している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

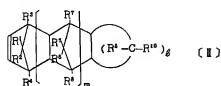
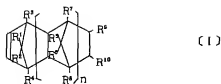
そこで、本発明者らは、透明性を有しながら耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、機械的性質のバランスのとれた合成樹脂を得る方法を鋭意研究した結果、エチレンと特定の嵩高なモノマーとの共重合体が目的を達成できることを見出し、すでに特願昭59-16995号、特願昭59-220550号、特願昭59-236828号、特願昭59-236829号、特願昭59-242336

号に提案した。本発明者らは、前記環状オレフィンランダム共重合体において分子量分布及び組成分布が狭く、均一性に優れかつ透明性の改善された共重合体を製造することのできる方法を検討した、可溶性バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から形成される触媒の存在下に、炭化水素媒体からなる液相中で特定の条件下で連続共重合を行うことにより、前記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

〔問題点を解決するための作用〕及び〔作用〕

本発明は、可溶性バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物から形成される触媒の存在下に、炭化水素媒体からなる液相中でエチレンと下記一般式〔I〕及び一般式〔II〕で表わされる不飽和単量体からなる群から選ばれた少なくとも1種の環状オレフィンを共重合させる方法において、重合反応系の液相中におけるバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A<sub>1</sub>/V)を2以上に保ち、連続的に共重合を行うことを特徴とする環状オレフィンランダム共重合体の製法である。

## 一般式



(式中、 $n$ 及び $m$ はいずれも正の整数であり、 $\delta$ は3以上の正の数であり、 $R^1$ ないし $R^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を示す)。

本発明の方法において、触媒精成成分として使用される可溶性バナジウム化合物成分は重合反応系の炭化水素媒体に可溶性のバナジウム化合物成分であり、具体的には一般式  $VO(OR)_aXb$  又は  $V(OR)_cXd$  (但し $R$ は炭化水素基、 $0 \leq a \leq 3$ ,  $0 \leq b \leq 3$ ,  $2 \leq a+b \leq 3$ ,  $0 \leq c \leq 4$ ,  $0 \leq d \leq 4$ ,  $3 \leq c+d \leq 4$ ) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を

代表例として挙げるることができる。より具体的には  $VOCl_3$ ,  $VO(OC_2H_5)_2$ ,  $VO(OC_2H_5)_3$ ,  $VO(O-iso-C_3H_7)_2$ ,  $VO(O-n-C_4H_9)_2$ ,  $VO(OC_2H_5)_3$ ,  $VOBr_3$ ,  $VCl_4$ ,  $VOC_2H_5$ ,  $VO(O-n-C_4H_9)_3$ ,  $VCl_3 \cdot 2OC_2H_5$ ,  $VOH$  などを例示することができる。

また、該可溶性バナジウム触媒成分の調製に使用されることのある電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸又は無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランの如き含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートの如き含窒素電子供与体などを用いることができる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、タミルアルコール、イソプロピルアルコール、タミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールな

どの炭素数1ないし18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ニルフェノール、タミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してよい炭素数6ないし20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンの炭素数3ないし15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクタールアルデヒド、ペンツアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクタール、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、シクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクタール、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェ

ニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、マレイン酸ノブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジノヘキシル、ナジツク酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジノブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-マリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし30の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類；メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピ

ベリジシ、トリベンジルアミン、アニリン、ビリジシ、ピコリン、テトラメチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシラン類などを挙げることができる。これらの電子供与体は、2種以上用いることができる。

本発明に使用される有機アルミニウム化合物触媒成分としては、少なくとも分子内に1個のA8-炭素結合を有する化合物が利用でき、例えば、

- (i) 一般式  $R^1_m A8 (OR^1)_n H_p X_q$   
 (ここでR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素原子数通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なつていてもよい。Xはハロゲン、mは0≦m≦3、nは0≦n≦3、pは0≦p≦3、qは0≦q≦3の数であつて、しかもm+n+p+q=3である)で表わされる有機アルミニウム化合物、  
 (ii) 一般式  $M^1 A8 R^1$   
 (ここでM<sup>1</sup>はLi、Na、Kであり、R<sup>1</sup>は前記と同

じ)で表わされる第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物などを挙げることができる。

前記の(i)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。

一般式  $R^1_m A8 (OR^1)_{3-m}$   
 (ここでR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は前記と同じ。mは好ましくは1.5≦m≦3.5の数である)。

一般式  $R^1_m A8 X_{3-m}$   
 (ここでR<sup>1</sup>は前記と同じ。Xはハロゲン、mは好ましくは0<m<3である)。

一般式  $R^1_m A8 H_{3-m}$   
 (ここでR<sup>1</sup>は前記と同じ。mは好ましくは2≦m<3である)。

一般式  $R^1_m A8 (OR^1)_n X_q$   
 (ここでR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は前記と同じ。Xはハロゲン、0<m≦3、0≦n<3、0≦q<3で、m+n+q=3である)で表わされるものなどを例示できる。

(i)に属するアルミニウム化合物において、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチル

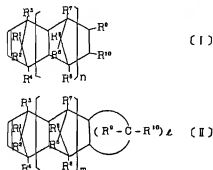
アルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^1_{0.5} A8 (OR^1)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニ

ウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、ブチルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを例示できる。また(i)に類似する化合物として、炭素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。このような化合物として例えば、 $(C_2H_5)_2 A8 O A8 (C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2 A8 O A8 (C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2 A8 N A8 (C_4H_9)_2$ などを例示できる。

$C_6H_5$   
 前記(ii)に属する化合物としては、 $Li A8 (C_2H_5)_4$ 、 $Li A8 (C_4H_9)_4$ などを例示できる。これらの中では、とくにアルキルアルミニウムハライド、アル

カルアルミニウムジハライド又はこれらの混合物を用いるのが好ましい。

本発明の方法において、重合原料として使用される環状オレフィン、一般式(I)及び一般式(II)



〔式中、 $n$  及び  $m$  はいずれも正の整数であり、 $l$  は3以上の正の整数であり、 $R^1$  をいし  $R^{10}$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基を示す〕で表わされる不飽和単量体からなる群から選ばれた少なくとも1種の環状オレフィンである。一般式(I)で表わされる環状オレフィンはシクロペンタジエン類と相応するオレフィン類とをデ

ールス・アルダー反応で縮合させることにより容易に製造することができる。また一般式(II)で表わされる環状オレフィンも同様にシクロペンタジエン類と相応する環状オレフィンとをデールス・アルダー反応によつて縮合させることにより容易に製造することができる。一般式(I)で表わされる環状オレフィンとして具体的には、たとえば、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンの環かに、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-プロピル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ステアシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-3-エチル-1,4,5,8

-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-クロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブromo-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジクロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-n-ブチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどのオクタヒドロナフタレン類、および表1に記載した化合物を例示することができる。

表 1 (つづき)

化 学 式	化 合 物 名
	9-イソブチル-1,1,12-ジメチル-3-テトラシクロ (4,4,0,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ) -3-ドデセン
	5,8,10-トリメチルテトラシクロ (4,4,0,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ) -3-ドデセン
	ヘキサシクロ (6,6,1,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>4,4</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ,1 <sup>12,12</sup> ,0 <sup>1,1</sup> ,0 <sup>11,11</sup> ,0 <sup>14,14</sup> ) -4-ヘプタデセン
	12-メチルヘキサシクロ (6,6,1,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>4,4</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ,1 <sup>12,12</sup> ,0 <sup>1,1</sup> ,0 <sup>11,11</sup> ,0 <sup>14,14</sup> ) -4-ヘプタデセン
	12-エチルヘキサシクロ (6,6,1,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>4,4</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ,1 <sup>12,12</sup> ,0 <sup>1,1</sup> ,0 <sup>11,11</sup> ,0 <sup>14,14</sup> ) -4-ヘプタデセン
	12-イソブチルヘキサシクロ (6,6,1,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>4,4</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ,1 <sup>12,12</sup> ,0 <sup>1,1</sup> ,0 <sup>11,11</sup> ,0 <sup>14,14</sup> ) -4-ヘプタデセン
	1,6,10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ (6,6,1,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>4,4</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ,1 <sup>12,12</sup> ,0 <sup>1,1</sup> ,0 <sup>11,11</sup> ,0 <sup>14,14</sup> ) -4-ヘプタデセン
	オクタシクロ (8,8,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>4,4</sup> ,1 <sup>6,6</sup> ,1 <sup>8,8</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ,1 <sup>12,12</sup> ,0 <sup>1,1</sup> ,0 <sup>3,3</sup> ,0 <sup>5,5</sup> ,0 <sup>7,7</sup> ,0 <sup>9,9</sup> ,0 <sup>11,11</sup> ,0 <sup>13,13</sup> ,0 <sup>15,15</sup> ) -5-ドデセン

表 1

化 学 式	化 合 物 名
	5,10-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ) -3-ドデセン
	2,10-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ) -3-ドデセン
	1,1,2-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ) -3-ドデセン
	2,7,9-トリメチルテトラシクロ (4,4,0,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ) -3-ドデセン
	9-エチル-2,7-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ) -3-ドデセン
	9-イソブチル-2,7-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ) -3-ドデセン
	9,1,1,2-トリメチルテトラシクロ (4,4,0,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ) -3-ドデセン
	9-エチル-1,1,2-ジメチルテトラシクロ (4,4,0,1 <sup>2,2</sup> ,1 <sup>10,10</sup> ) -3-ドデセン

表 1 (つづき)

化 学 式	化 合 物 名
	1,5-メチルフェンタシクロ (8,8,1 <sup>1,2</sup> ,1 <sup>4,5</sup> ,1 <sup>10,11</sup> ,1 <sup>12,13</sup> ,0,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 5-ドコセン
	1,5-エチルフェンタシクロ (8,8,1 <sup>1,2</sup> ,1 <sup>4,5</sup> ,1 <sup>10,11</sup> ,1 <sup>12,13</sup> ,0,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 5-ドコセン


また、一般式(II)で表わされる環状オレフィンとして具体的には、たとえは、表2に示した化合物などを例示することができる。

表 2

化 学 式	化 合 物 名
	1,3-ジメチルフェンタシクロ (6,6,1,1 <sup>3,4</sup> ,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 4-ヘキサデセン
	1,6-ジメチルフェンタシクロ (6,6,1,1 <sup>3,4</sup> ,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 4-ヘキサデセン
	1,5,16-ジメチルフェンタシクロ (6,6,1,1 <sup>3,4</sup> ,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 4-ヘキサデセン
	フェンタシクロ (6,5,1,1 <sup>3,4</sup> ,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 4-ペンタデセン

表 2 (つづき)

化 学 式	化 合 物 名
	1,3-ジメチルフェンタシクロ (6,5,1,1 <sup>3,4</sup> ,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 4-ペンタデセン
	1,6-ジメチルフェンタシクロ (6,5,1,1 <sup>3,4</sup> ,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 4-ペンタデセン
	1,4,15-ジメチルフェンタシクロ (6,5,1,1 <sup>3,4</sup> ,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 4-ペンタデセン
	ペンタシクロ (6,6,1,1 <sup>3,4</sup> ,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 4-ヘキサデセン
	ヘプタシクロ (8,7,1 <sup>1,2</sup> ,1 <sup>4,5</sup> ,1 <sup>10,11</sup> ,0,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 5-イコセン
	ペンタシクロ (8,8,1 <sup>1,2</sup> ,1 <sup>4,5</sup> ,1 <sup>10,11</sup> ,0,0 <sup>14</sup> ,0 <sup>15,17</sup> ) - 5-ヘンイコセン

また、本発明の方法においては、前記エチレンと前記環状オレフィンが共重合されるが、該必須の二成分の他に本発明の目的を損わない範囲で必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を共重合させることもできる。該共重合可能な不飽和単量体として具体的には、たとえば生成するランダム共重合体中のエチレン成分単位と等モル未満の範囲のプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3ないし20の2-オレフィン、生成するランダム共重合体中の前記環状オレフィン成分単位と等モル未満のシクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロオクテン、3a、5、6、7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン（一般式：）などのシクロオレフィン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-

オクタジエン、シシロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類、ノルボルネン-2、5-メチルノルボルネン-2、5-エチルノルボルネン-2、5-イソプロピルノルボルネン-2、5-n-ブチルノルボルネン-2、5-1-ブチルノルボルネン-2、5,6-ジメチルノルボルネン-2、5-クロロノルボルネン-2、2-フルオロノルボルネン-2、5,6-ジクロロノルボルネン-2等のノルボルネン類などを例示することができる。

本発明の方法による共重合反応は炭化水素媒体中で行われる。炭化水素媒体としては、たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、前記重合性不飽和単量体などを例示することができ、これらの2種以上の混合媒体であっても差しつかえない。

本発明の方法において、共重合反応は連続法で実施される。その際の重合反応系に供給される可溶性バナジウム化合物の濃度は重合反応系内の可溶性バナジウム化合物の濃度の通常は10倍以下、好ましくは7ないし1倍、さらに好ましくは5ないし1倍の範囲である。また、重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A<sub>B</sub>/V)は2以上、好ましくは2ないし50、とくに好ましくは3ないし20の範囲である。該可溶性バナジウム化合物及び該有機アルミニウム化合物はそれぞれ通常前記炭化水素媒体で希釈して供給される。ここで、該可溶性バナジウム化合物は前記濃度範囲に希釈することが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合反応系における濃度の例えば50倍以下の任意の濃度に調整して重合反応系に供給する方法が採用される。本発明の方法において、共重合反応系内の可溶性バナジウム化合物の濃度はバナジウム原子として通常は0.01ないし5グラム原子/ℓ、好ましくは0.05ないし3グラム原子/ℓの範囲である。

また、本発明の方法において、共重合反応は-50ないし100℃、好ましくは-30ないし80℃、さらに好ましくは-20ないし60℃の温度で実施される。本発明の方法において、共重合反応は連続法で実施される。重合原料のエチレン、環状オレフィン、必要に応じて共重合される共重合可能成分、触媒成分の可溶性のバナジウム化合物成分、有機アルミニウム化合物成分及び炭化水素媒体が重合反応系に連続的に供給され、重合反応混合物が重合反応系から連続的に排出される。連続重合法を採用しない場合すなわち、バッチ式重合法を採用した場合には分子重分布が広く、透明性に劣った共重合体しか得られず前述の本発明の効果が充分に達成されない。共重合反応の際の平均滞留時間は重合原料の濃度、触媒成分の濃度及び温度によっても異なるが、通常は5分ないし5時間、好ましくは10分ないし3時間の範囲である。共重合反応の際の圧力は通常は0を越えて50kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0を越えて20kg/cm<sup>2</sup>に維持され、場合によつては窒素、アルゴンなどの



不活性ガスを存在させてもよい。また、共重合体の分子量を調整するために、適宜、水素などの分子重調整剤を存在させることもできる。共重合反応終了後の重合反応混合物を常法に従って処理することによつて、環状オレフィンランダム共重合体が得られる。

本発明の方法において共重合反応に供給されるエチレン/環状オレフィンのモル比は通常は99/1ないし1/99、好ましくは98/2ないし2/98、の範囲である。

また、本発明の方法において得られる環状オレフィンランダム共重合体は非晶性ないし結晶性であるが、該環状オレフィンランダム共重合体のうちではDSC融点を有さずかつX線回折による測定結果からも非結晶性の共重合体が好適である。さらに、本発明の方法によつて得られる環状オレフィンランダム共重合体のエチレン/環状オレフィンのモル比は通常は99/1ないし1/99、好ましくは98/2ないし2/98の範囲である。また、該環状オレフィンランダム共重合体のガラス転移

点(T<sub>g</sub>)は通常は10ないし240℃、好ましくは20ないし200℃の範囲である。

本発明の方法で得られる環状オレフィンランダム共重合体は透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性及び種々の機械的特性に優れ、かつ分子量分布及び組成分布が狭く均一性に優れているので、たとえばその低分子量体は合成ワックスとしてロウソク用途、マツタ軸木含浸剤、紙加工剤、サイズ剤、ゴム老化防止剤、段ボール耐水化剤、化成肥料速効化剤、蓄熱剤、セラミックスバインダー、紙コンデンサー、電線、ケーブル等の電気絶縁材、中性子減速材、繊維加工助材、塗材撥水剤、塗装保護剤、つや出し剤、チタソロビー付与剤、鉛筆・クレヨン芯硬度付与剤、カーボンインキ基材、静電複写用トナー、合成樹脂成形用滑剤、離型剤、樹脂着色剤、ホツトメルト接着剤、潤滑用グリースなどの分野に利用できる。又、その高分子量体は光学用レンズ、光ディスク、光ファイバー、ガラス窓用途などの光学分野、電気アイロンの水タンク、電子レンジ用

品、液晶表示用蓋板、プリント基板、高周波用回路基板、透明導電性シートやフィルムなどの電気分野、注射器、ベビーツ、アーマルゲージなどの医療、化学分野、カメラボディ、各種計器類ハウジング、フィルム、ヘルメットなど種々の分野で利用できる。

一方、環状オレフィン含有量が約20モル%以下の場合には、形状記憶性を利用した分野、耐振材あるいはチューブとしての利用が可能である。具体的には、異形パイプの継手、パイプの内外部のラミネート材、光ファイバーコンネクター締め付けピン、ギブス、容器、自動車バンパー、各種間隙防止材、金属表面材との積層体としての耐振材(防音材)あるいは医療用チューブなど種々の分野で利用できる。

#### 〔発明の効果〕

本発明の方法で得られる環状オレフィンランダム共重合体は透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性及び種々の機械的特性に優れ、かつ分子量分布及び組成分布が狭く均

一性に優れるという特徴を有している。

#### 〔実施例〕

次に実施例によつて本発明の方法を具体的に説明する。

#### 実施例 1

攪拌翼を備えた2ℓガラス製重合器を用いて、連続的に、エチレンと2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8a-オクタヒドロナフタレン(表5の例:以下M-DMONと略)の共重合反応を行なつた。すなわち、重合器上部から、M-DMONのトルエン溶液を、重合器内でのM-DMON濃度が60g/ℓとなるように毎時0.9ℓ、触媒としてVO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>のトルエン溶液を、重合器内でのバナジウム濃度が0.5mmol/ℓとなるように毎時0.7ℓ、エチルアルミニウムセスキクロリド(A<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>のトルエン溶液を、重合器内でのアルミニウム濃度が2mmol/ℓとなるように毎時0.4ℓの速度でそれぞれ重合器中に連続的に供給し、一方、重合器下部から、

重合器中の重合液が常に1ℓになるように連続的に抜き出す。また、重合器上部から、エチレンを毎時35ℓ、窒素を毎時80ℓの速度で供給する。共重合反応は、重合器外部にとりつけられたジャケットに冷媒を循環させることにより10℃で行なつた。上記条件で共重合反応を行うと、エチレン・M-DMONランダム共重合体を含む重合反応混合物が得られる。重合器下部から抜き出した重合液に、メタノールを少量添加して重合反応を停止させ、大量のアセトン/メタノール中に投入して、生成共重合体を析出させた。共重合体を充分にアセトンで洗浄後、80℃で一昼夜減圧乾燥した。以上の操作で、エチレン・M-DMONランダム共重合体が毎時30ℓの速度で得られた。

<sup>13</sup>O-NMR分析で測定した共重合体のエチレン組成は63モル%、135℃デカリン中で測定した極限粘度(η)は0.92ヨウ素価は1.0であつた。

X線回折による結晶化度は0%であり、また、透明性は、ASTM D 1003-52に準拠した

硬度(ヘイズ)計で1mmシートについて測定したところ3.1%であつた。

ガラス転移温度T<sub>g</sub>は、デュボン社製 Dynamic Mechanical Analyser (DMA)により、損失弾性率E''を5℃/minの昇温速度で測定し、そのピーク温度から求めたところ127℃であつた。さらに融点T<sub>m</sub>は、デュボン社製990タイプのDSCにより10℃/minの昇温速度で-120℃~400℃の範囲で測定したところ、融解曲線(ピーク)は観察されなかつた。

#### 実施例2~10および比較例1

実施例1の共重合条件を表3のようにした以外は同様にして連続共重合を行なつた。得られた共重合体の物性を表3に示した。なお、実施例8においては、重合溶媒としてトルエン/シクロヘキサンの1対1混合溶媒を用いた。

#### 比較例2

充分乾燥した500mlのセパラブルフラスコ

に撹拌羽根、ガス吹込管、温度計及び滴下ロートを取り付け充分窒素で置換した。このフラスコにモレキュラーシーブで脱水乾燥したトルエン250mlを入れた。窒素流下下フラスコに、環状オレフィンとして表5の(A)を7.5g、エチルアルミニウムセスキクロリド(Aℓ(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>)を0.5ミリモル、滴下ロートにVO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>を0.125ミリモル加えた。ガス吹込管を通して乾燥したエチレン10ℓ/hr、窒素40ℓ/hrの混合ガスを10℃に冷却したフラスコに10分間通した。滴下ロートからエチルアルミニウムセスキクロリドを滴下して共重合反応を開始し、前記の混合ガスを通しながら10℃で30分間パッチ式共重合反応を行つた。メタノール5mlを重合溶液に添加して共重合反応を停止後の重合液を大量のメタノールおよびアセトン中に投入して共重合体を析出させ、さらにアセトンで洗浄後、80℃で一昼夜真空乾燥し、共重合体2.0gを得た。得られた共重合体の物性を、実施例1と同様の方法で測定した。結果を表4に示した。

表3 連続共重合結果

	環状オレフィン <sup>(1)</sup>		バナジウム化合物			
			バナジウム化合物		アルミニウム化合物	
	名 称	重合器内濃度 (g/g)	名 称	重合器内濃度 (mmol/g)	名 称	重合器内濃度 (mmol/g)
実施例 1	(ア)	60	VO(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.5	Al( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	2.0
# 2	#	#	#	#	#	#
# 3	#	#	#	#	#	#
# 4	#	#	#	0.8	#	6.4
# 5	#	#	VOCl <sub>3</sub>	#	#	#
# 6	#	6	VO(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.5	#	4.0
# 7	(イ)	60	#	0.8	#	6.4
# 8	(ロ)	#	#	#	#	#
# 9	(エ)	#	#	#	#	#
# 10	(オ)	#	#	#	#	#
比較例 1	(ア)	60	#	0.8	#	0.8

(1) 表5の環状オレフィン

表3 (つづき)

	エチレン供給量 g/hr	重合温度 ℃	生成共重合体収量 g/hr	物 性						
				エチレン含量 モル%	(%)	ヨウ素価	結晶化度 %	ヘイズ %	DMA-Tg ℃	DSC-Tm ℃
実施例 1	35	10	30	63	0.92	1.0	0	3.1	127	—
# 2	60	#	47	66	1.21	0.9	0	2.7	118	—
# 3	100	#	70	72	1.40	0.9	0	2.0	107	—
# 4	60	#	53	68	1.25	0.7	0	2.2	116	—
# 5	#	#	46	67	1.23	0.9	0	2.3	115	—
# 6	80	30	32	94	2.94	1.0	2	4.5	34	70
# 7	60	10	45	67	1.18	0.9	0	2.6	113	—
# 8	#	#	43	66	1.20	0.8	0	2.3	117	—
# 9	#	#	46	65	1.21	0.9	0	2.4	115	—
# 10	#	#	39	69	0.95	1.0	0	2.8	131	—
比較例 1	60	10	trace	—	—	—	—	—	—	—

表 4 バンツ共重合結果






	重 合 条 件							
	環状オレフィン <sup>1)</sup>		バナジウム化合物		アルミニウム化合物		エチレン供給量	重合温度
	名 称	量 (g)	名 称	量 (mmol)	名 称	量 (mmol)	(g/hr)	(℃)
比較例 2	(ア)	7.5	VO(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.125	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ・C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0.5	10	10

1) 表 5 の環状オレフィン

表 4 (つづき)

	共重合体 収量 g	物 性						
		エチレン含量	[η]	ヨウ素価	結晶化度 %	ヘイズ %	DMA-Tg ℃	DSC-Tm ℃
		モル%						
比較例 2	2.0	62.9	1.20	0.9	0	6.0	129	—

表 5 環状オレフィン

化 合 物 名	化 合 物 名
(ア)	2-メチル-1,4,5,8-ジメチノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン 
(イ)	2-エチル-1,4,5,8-ジメチノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン 
(ロ)	2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメチノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン 
(エ)	1,4,5,8-ジメチノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン 
(オ)	12-メチルヘキサシクロ(6,6,1,1 <sup>1a</sup> ,1 <sup>2a</sup> ,3,0 <sup>11a</sup> )-4-ヘプタセン 

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和

手続補正書(自発)

昭和60年 8月 9日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願第113074号

## 2. 発明の名称

環状オレフィンランダム共重合体の製法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(588) 三井石油化学工業株式会社

代表者 竹 林 省 吾

## 4. 代理人 〒100

東京都千代田区森が関三丁目2番5号

三井石油化学工業株式会社内

(7049) 山 口 利 雄

電話 (03) 580-2019

## 5. 補正命令の日付

なし

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



レキシブルプリント基板、高周波用回路基板、透明導電性シートやフィルム、フィルムコンデンサー、絶縁用塗膜、照明器具材料、表示素子用素材、電気機器のハウジング、リソグラフィ用プロテクトフィルムなどの電気の分野、注射器、ピペット、アニュアルレンジ、体温計、ピーカー類、シャーレ、メスシリンダー、ボトル、人工関節、クロマトグラフ用担体などの医療、化学分野、ガス分離膜、限外透過膜、逆浸透膜、気-液分離膜などの分離膜分野、カメラボディ、各種計器類ハウジング、フィルム、ヘルメット、玩具類、文具類などの種々の分野で利用できる。

一方、環状オレフィン含有量が約20モル%以下の場合には、形状記憶性を利用した分野、制振材あるいはチューブとしての利用が可能である。具体的には、異形パイプの継手、パイプ・棒の内外部のラミネート材、光ファイバーコネクタ、締め付けピン、ギブス、容器、自動車バンパー、各種間隙防止材、金属表面材との積層体としての制振材(防音材)、医療用チュー

## 7. 補正の内容

原明細書第27頁17行～第28頁15行の「トメルト接着剤、……の分野で利用できる。」の記載を次のように訂正する。

「トメルト接着剤、潤滑用グリース、顔料分散剤、レーザープリンター用インキ、塗装用プライマー、塗料、粘度指数向上剤などの分野に利用できる。又、その高分子量体は光学用レンズ、光磁気ディスク、光カード、光ディスク、光ファイバー、ガラス窓、フレネルレンズ、レーザー用アレイレンズ、光ファイバーコネクタ、ホログラフィー用記録シート・フィルム、屈折率分布型平面レンズ(グレーティツドレンズ)、表面硬度、改質光学材料(屈折率が同じガラス、セラミックスを分散させたもの)、偏光フィルター、光波長選択フィルター、感光用フィルム、LED及び半導体レーザーのカバー及び封止剤、鏡、プリズム、ビームスプリッター、Eし用基板などの光学分野、電気アイロンの水タンク、電子レンジ用品、液晶表示用基板、フ

ブ、ラップフィルム、プロテクトフィルム(金属板、パイプ等)、ヒートシラブルフィルムなど種々の分野で利用できる。」